

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3834526 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 34 526.9
㉔ Anmeldetag: 11. 10. 88
㉕ Offenlegungstag: 12. 4. 90

㉙ Int. Cl. 5:
B05D 5/12
B 05 D 1/18
B 05 D 3/06
B 05 D 7/26
C 09 D 5/24
H 01 L 21/60
H 01 B 1/12
// C04B 41/82,
C03C 17/28,
B05D 7/04,7/14,
C08J 7/04

DE 3834526 A1

㉚ Anmelder:

Zipperling Kessler & Co (GmbH & Co), 2070
Ahrensburg, DE

㉛ Vertreter:

Uexküll, Frhr. von, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,
Dipl.-Ing.; Kameke, von, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH
Dr.sc.techn., Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

㉜ Erfinder:

Weßling, Bernhard, Dr., 2072 Bargteheide, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉝ Verfahren zur Herstellung dünner Schichten aus leitfähigen Polymeren sowie Verwendung der beschichteten Substrate

Zur Erzeugung dünner Schichten von intrinsisch leitfähigen Polymeren auf Substraten wird das zu beschichtende Substrat mit einer fließfähigen Dispersion des leitfähigen Polymeren kontaktiert, das Polymer stromlos auf dem Substrat abgeschieden und das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung unterzogen. Vorteilhafterweise wird nach der Abscheidung des Polymeren das Dispersionsmittel entfernt.

DE 3834526 A1

Beschreibung

Definitionen/Begriffserläuterungen

- 5 Unter dem Begriff "intrinsisch leitfähige Polymere" werden solche organischen Polymeren verstanden, die polykonjugierte Bindungssysteme (z. B. Doppelbindungen, aromatische bzw. heteroaromatische Ringe oder Dreifachbindungen) aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind Polydiacetylen, Polyacetylen (PAC), Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinyl (PArV),
 10 wobei die Heteroarylen-Gruppe z. B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenyl (PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), Polyphthalocyanin (PPhc) u. a., sowie deren Derivate (die z. B. aus substituierten Monomeren aufgebaut sind), deren Copolymere und deren physikalische Mischungen. Sie können in verschiedenen Zuständen vorliegen, die durch jeweils unterschiedliche Summenformeln beschrieben werden und durch (elektro-)chemische Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Säure-/Basereaktion oder Komplexbil-
 15 dung zumeist im wesentlichen reversibel ineinander überführt werden können. Diese Reaktionen werden in der Literatur gelegentlich auch als "Dotierung" bzw. "Kompensation" bezeichnet oder können als "Beladung" und "Entladung" analog zu den elektrochemischen Prozessen in Batterien angesehen werden. Zumindest einer der möglichen Zustände ist elektrisch sehr gut leitfähig, z. B. mit einer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/cm (als reiner Stoff), so daß von intrinsisch leitfähigen Polymeren gesprochen werden kann.
- 20 Einen guten Überblick über bis heute bereits synthetisierten (intrinsisch) leitfähige Polymere, die erfindungsgemäß geeignet sind, findet man in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987).

Stand des Wissens und der Technik

- 25 Die Verarbeitung intrinsisch leitfähiger Polymere (ICP) ist ein in den letzten Jahren immer wichtiger gewordenes Teilgebiet der Forschung an leitfähigen Polymeren, da die ursprünglich für ausreichend gehaltene Form, die man v. a. bei der Elektropolymerisation erhalten konnte (nämlich Filme) für die meisten ins Auge gefaßten technischen Anwendungen außerhalb des Batteriesektors sich als nicht geeignet herausstellte.
- Die Arbeiten von B. Weßling u. a. (EP 1 68 621 u. EP-OS 1 68 620, EP-OS 1 81 587 u. DE-Anm. P 37 29 566.7)
 30 ermöglichen die Verarbeitung als reine Stoffe und als Polymerblends zu Fertigteilen in mannigfacher Form, jedoch nicht zu Produkten, in denen die ICP als fest haftende dünne Schicht auf einem Substrat oder Formteil benötigt werden. Unter dünnen Schichten versteht man solche, die eine Dicke von nicht mehr als 10 μ , vorzugsweise von nicht mehr als 1 μ aufweisen. Solche Schichten benötigt man z. B. als transparente Leiter oder zur transparenten antistatischen Ausrüstung, als funktionelle Schichten auf Halbleitern oder Gläsern, zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen und Keramiken oder für andere Zwecke. Für manche Fälle sind wären ultra-
 35 dünne Schichten mit einer Dicke von weniger als 400 nm erforderlich.
- Aus den oben zitierten eigenen Arbeiten und aus der Literatur lassen sich zur Lösung des Problems entweder keine befriedigenden oder nur für einzelne Spezialfälle geeignete Verfahren ableiten:
- 40 (1) D. Whitney, G. Wnek
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121, 313 (1985)
 Undotiertes PAC wird während der Polymerisation auf SiO₂-Teilchen adsorbiert (chemische Abscheidung). Nicht organofunktionell silyliertes SiO₂ eignet sich nicht, da PAC, das auf unbehandeltem SiO₂ polymerisiert wird, sofort delaminiert, wenn die Teilchen in Wasser suspendiert werden. PAC adsorbiert nur dann ausrei-
 45 chend bei der Polymerisation, wenn eine geeignete Glasbeschichtung vorliegt.
- (2) S. Armes et al.
 J. Colloid Interface Sci. 118, (2), 410 (1987)
 Es wird eine wäßrige, mittels PVA sterisch stabilisierte kolloide PPy-Dispersion hergestellt. Die Arbeit enthält keine Hinweise darauf, ob diese Dispersion zur Herstellung dünner Schichten auf div. Substraten
 50 geeignet ist.
- (3) T. Skotheim
 US-Patentanmeldung 4 48 115 und vorherige Anmeldungen, die darin zitiert sind (3 86 666; 3 12 888; 2 08 059; US-PS 43 52 868)
 Ziel ist eine dünne hochleitende Polymerschicht auf einem Halbleiter:
 55 a) dünne Schichten werden elektrochemisch aufpolymerisiert oder
 b) nach Aufbringen eines Polyelektrolyt-Film von einigen μ Stärke in der Filmmatrix chemisch oder elektrochemisch polymerisiert.
- (4) F. Garnier, G. Horowitz
 Synth. Met. (im Druck, Vortrag und Poster auf der ICSM Santa Fe 1988, Abstracts S. 257, 265 u. 266)
 60 Die Autoren beschreiben und diskutieren die elektrochemische Abscheidung von Polythiophenen und die Abscheidung löslicher PTh-Oligomere mittels Vakuumverdampfung (s. u.) auf Halbleitern.
- (5) K. Uvdal, M. Löglund, J.-O. Nilsson, W. Salaneck
 Synth. Met. (im Druck, Poster auf der ICSM Santa Fe, 1988, Abstracts S. 283)
 PAni wird im Ultrahochvakuum bei ca. 250°C verdampft und auf Substraten abgeschieden. Der Nachteil
 65 dieses Verfahrens ist im hohen apparativen Aufwand und in der Tatsache zu sehen, daß offenbar nur Oligomere abgeschieden werden können. Über die Einsetzbarkeit anderer als Quartz-Substrate ist nichts bekannt.
- (6) R. Elsenbaumer, K. Jen, R. Oboodi

Synth. Met 15 169 (1986), a. a. o. 18, 277 (1987)

Lösliche Polyalkylthiophene, die als dünne transparente Schichten (mit nicht bekannter Haftfestigkeit) auf Substrate aufgebracht werden können und mittlere bis gute Leitfähigkeit aufweisen. Nachteil: aufwendige Herstellung der Monomere und der Polymere.

Ähnliche Polyalkylthiophene wurden auch bereits versuchsweise zur Herstellung von Feldeffekttransistoren in der Forschung verwendet (P. Kuivalainen et al., 13th Nordic Semiconductor Meeting, Stockholm, 5.—8. Juni 1988)

(7) M. Feldhues, G. Kämpf, T. Mecklenburg, P. Wegener

EP-OS 02 57 573, vgl. auch:

Poster auf dem Symposium des Bundesministeriums für Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland "Materialforschung 1988". Lösliche Polyalkoxythiophene (Ausgangsleitfähigkeit ca. 10^{-3} bis 10^{-5}), die mittels Lösungsmitteln auf PET-Folien zu transparenten dünnen Schichten verarbeitet werden können, die allerdings nur äußerst geringe Leitfähigkeiten (10^{-8} bis 10^{-9} S/cm) aufweisen. Zusätzlicher Nachteil: enorme Kosten aufgrund schwerer Zugänglichkeit der Monomere (erwartete Polymerkosten bei etwa 1000 DM/kg).

(8) S. Jasne, C. Chiklis

Synth. Met. 15 175 (1986)

PPy auf Latexteilchen aufpolymerisiert; spin coating transparenter antistatischer Schichten; Nachteile: niedrige Leitfähigkeiten (nur ca. 10^{-9} S/cm) und relativ große Teilchengröße (0,5 bis mehrere μ dick), die Anwesenheit eines 2. Polymers (des Latexpolymers) und dadurch die Begrenzung der Anwendbarkeit auf nur wenige Fälle.

(9) R. Bjorklund, B. Liedberg

J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1293 (1986)

Es werden kolloide Lösungen aus PPy-Methylcellulose-Blends (unterschiedlicher PPy-Konzentration) in wäßrigem Medium hergestellt; die hieraus herstellbaren Filme sind ca. 10 μ stark und nicht transparent; die Adhäsionseigenschaften werden durch die Methylcellulose-Matrix bestimmt (also z. B. hier schlechte Stabilität gegenüber Umgebungsfeuchte, in wäßrigen bzw. polaren Systemen etc).

(10) B. Weßling, H. Volk, S. Blaettner

PCT/EP 88 00 798

Die Autoren berichten über Experimente zur Herstellung dispergierbarer ICP-Feststoffe, bei denen man unter Zuhilfenahme von Polyvinylpyrrolidon eine sterische Stabilisierung von Polypyrrol während der Polymerisation erreicht hatte. Diese Dispersionen konnten nicht von Reaktionsneben- und -abfallprodukten gereinigt werden, beim Trocknen der nicht filtrierten Dispersionen entstand kein redispergierbarer Feststoff. Wenn die Dispersionen auf Substrate aufgebracht wurden, konnten keine transparenten bzw. gut haftenden bzw. gut leitfähigen dünnen Schichten aus reinem PPy gewonnen werden. Diese Arbeiten ergaben keine Anhaltspunkte zur Lösung der hier vorliegenden Aufgabestellung.

(11) W. Huang, J. Park

J. Chem. Soc., Chem. Commun. (11), 856 (1987)

Es werden lösliche statistische Blockcopolymere aus 3-Methylthiophen und Methylmethacrylat mit einer Leitfähigkeit von nur 10^{-2} bzw. 10^{-5} S/cm, die löslich und dadurch verarbeitbar sind, synthetisiert, es wurde eine Schicht mit nicht näher bezeichneter Dicke auf eine Pt-Elektrode aufgebracht, um die elektrochemischen Eigenschaften des Polymeren zu untersuchen. Nachteile: teures, schwer zugängliches Copolymer, geringe Leitfähigkeit.

(12) M. Schnöller, W. Wersing, H. Naarmann

DE-OS 36 30 708, vgl. auch Makromol. Chem., Macromol. Symp. 8 83 (1987)

Die Autoren beschreiben ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs, mit dem eine Beschichtung eines keramischen Bauteils (Piezokeramik) durchgeführt werden kann, indem die Oberfläche des keramischen Werkstoffs mit dem Monomer beschichtet wird, das dann polymerisiert wird. Im Prinzip handelt es sich um ein chemisches Abscheidungs- bzw. Beschichtungsverfahren. Das Verfahren wird auch in umgekehrter Weise beschrieben: eine Schicht der Lösung des Oxidations- und Dotierungsmittel wird vorgelegt und diese Schicht mit dem Monomer beaufschlagt. Die elektrochemische Abscheidung birgt als Nachteil den relativ hohen apparativen Abstand im technischen Maßstab in sich, die beschriebene chemische Abscheidung das Problem, daß man die gebildete Schicht nicht ausreichend von Reaktionsneben- und -abfallprodukten reinigen kann. Neben Pyrrol werden auch Thiophen oder Azulen oder deren Derivate verwendet.

(13) A. Tsumura, M. Tsunoda, Y. Hizuka, T. Ando

Jpn. Kokai Koho JP 61/202 469

Die Erfinder beschreiben eine Methode zur Herstellung eines Feldeffekttransistors, wobei der zu beschichtende Halbleiter in eine wäßrige Lösung eines Oxidationsmittels (z. B. FeCl_3) getaucht wird, wonach eine wäßrige Lösung von N-Methylpyrrol zugegeben wird. Nach 2 Stunden hat sich eine dünne Schicht abgeschieden. Der beschichtete Halbleiter wird im Vakuum getrocknet. Der Nachteil dieser chemischen Beschichtungstechnik ist in der Unreinheit der Schicht (höherer Carbonylgruppenanteil, Eisengehalt, vgl. Chemistry Letters, Chem. Soc. Jap., 863 (1986)) zu sehen, weshalb die Erfinder in späteren Arbeiten offenbar auf elektrochemische Beschichtungstechniken und auf andere Polymere übergegangen sind (Jpn. Kokai 63/14 471, 63/14 472, 62/31 174 und H. Koezuka et al., Appl. Phys. Lett. 49 1210 (1986)). Ein weiterer Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist es, daß "intrinsisch leitfähige Polymere (ICP)" im Sinne der oben gegebenen Definition nicht verwendbar sind und die abgeschiedenen Schichten daher nur eine Leitfähigkeit von ca. 10^{-5} S/cm aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß noch keine technisch befriedigende Lösung gefunden wurde, dünne Schichten aus leitfähigen Polymeren auf diverse Substrate aufzubringen. Die wesentlichen Nachteile der bisher beschriebenen Techniken sind:

- Unwirtschaftlichkeit wegen enormer Kosten der Monomere bzw. Polymere (v. a. bei löslichen Polymeren und Copolymeren)
- Unwirtschaftlichkeit wegen zu hohen apparativen Aufwands (elektrochemische Abscheidung oder Vakuum-Sputter-Technik)
- Unwirtschaftlichkeit wegen ungenügender Anwendungsbreite des Verfahrens
- Schichtdicke zu groß oder nicht genügend kontrollierbar
- mangelnde chemische Reinheit der Schicht (zu hoher Anteil von Neben- und Reaktionsabfallprodukten) v. a. bei chemischen, aber auch bei elektrochemischen Beschichtungstechniken
- mangelnde Haftung.

Es ist daher die Aufgabe, ein möglichst breit anwendbares Verfahren zur Herstellung dünner und ultradünner Schichten auf möglichst beliebigen Substraten zu schaffen. Eine große Vereinfachung würde allein dadurch ermöglicht, wenn für durchaus verschiedenartige Verfahren zur Herstellung der Schicht ein einziger Rohstoff verwendet werden können. Die Aufgabenstellung kann also präzisiert werden, ein oder mehrere Verfahren zur Herstellung dünner oder ultradünner Schicht zu schaffen, die auf der Verwendung eines bestimmten ICP-Rohstoff-Typs basieren.

Überraschend wurde gefunden, daß guthaftende, dünne bzw. ultradünne Schichten in kontrollierter Weise (insbesondere durch Variation der Bedingungen wie Temperatur oder Dauer des Beschichtungsverfahrens) hergestellt werden können, wenn man das zu beschichtende Substrat mit einer fließfähigen Dispersion des leitfähigen Polymeren kontaktiert, das Polymer stromlos auf dem Substrat abscheidet und das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung unterzieht.

Insbesondere ist es überraschend, daß das Polymer stromlos auf dem Substrat abgeschieden werden kann, wobei eine Schicht entsteht, deren Dicke und Dichte von der Konzentration der Dispersion nicht abhängig ist, d. h. es bildet sich ein Konzentrationsgradient des leitfähigen Polymeren zwischen der Dispersion und dem kontaktierten Substrat aus, so daß eine ohne Konzentration an der Grenzfläche entsteht.

Als ICP-Rohstoff verwendet man unlösliche intrinsisch leitfähige Polymere in Form von dispergierbaren Feststoffen, wie sie in der DE-Anm. P 37 29 566.7 und PCT/EP 88/00 798 beschrieben sind. Es sind auch Rohstoffe der Form geeignet, wie sie in der EP-OS 1 86 620 beschrieben wurden, erstere sind aber bevorzugt.

Als Dispersionen kommen solche unter Verwendung gewöhnlicher organischer Lösungsmittel oder wäßriger Medien in Betracht oder Dispersionen in Polymeren (wobei es unerheblich ist, ob diese thermoplastisch sind oder nicht). Die Herstellung dieser Dispersionen bzw. der dispergierbaren Polymere ist in EP-OS 1 68 620 und PCT/EP 88/00 798 beschrieben.

Die Dispersionen können stabil oder metastabil sein, d. h. es ist nicht erfindungswesentlich, daß der gesamte Teil der ICP-Feststoffe, sondern, daß mindestens ein Teil während der Beaufschlagung des Substrates in dispergierter Form vorliegt. Deshalb kann man auch unter Umständen Substrate in die laufende Polymerisation (das Polymerisationsverfahren ist in PCT/EP 88/00 798 beschrieben) tauchen und dabei beschichten. Dabei ist es wesentlich, daß man nicht wie in der o. a. in der Literatur beschriebenen Weise (vgl. "Stand des Wissens und der Technik", Nr. 1, 12 und 13) eine chemische Abscheidungstechnik verwendet, sondern auch während der Polymerisation eine Abscheidung aus der (wäßrigen) Dispersion ausführt. Dazu muß man die in PCT/EP 88/00 798 beschriebenen Verfahrensparameter der Polymerisation einhalten, wobei ein dispergierbarer Feststoff entsteht, den man auf einem Substrat abscheiden kann. Die Abscheidung kann dann auch während der Polymerisation weiterer Mengen des dispergierbaren ICP erfolgen. Dieses Verfahren wird aber aus verfahrenstechnischen Gründen nicht bevorzugt.

Bevorzugt ist es, die in PCT/EP 88/00 798 beschriebenen ICP in Form dispergierbarer Feststoffe in Wasser, organischen Lösungsmitteln (wie Alkoholen, Ethern, DMF u. a.), oder Polymeren gemäß EP-OS 1 68 620 und PCT/EP 88/00 798 zu dispergieren (dazu kann man auch geringe Mengen an Dispersionshilfsmitteln verwenden) und die Dispersion mit dem zu beschichtenden Substrat in intensiven Kontakt zu bringen. Es können auch Dispersionen der kompensierten Formen der betreffenden ICP verwendet werden.

Es sind alle Polymeren geeignet, die intrinsisch leitfähig sind, ihre reversibel dotierten (komplexierten, oxidierten, protonierten) leitfähigen Formen sind bevorzugt. Vorzugsweise enthalten die Polymeren keine Gegenionen mit einem Molekulargewicht von mehr als 1000, wie z. B. Benzolsulfonat. Weiter sind solche ICP bevorzugt, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind oder nur in sehr wenigen Lösungsmitteln, z. B. in solchen mit einem Löslichkeitsparameter von $> 11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ löslich sind. Geeignete Polymere sind z. B. Polydiacetylen, Polyacetylen (PAC), Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinyl (PArV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z. B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinphthalin (PPN), Polyphthalocyanin (PPhc) und andere konjugierte Polymere, deren Derivate (also Polymere von Derivaten der die o. a. Polymeren bildenden Monomeren) und deren Copolymere und deren physikalische Mischungen untereinander. Polyanilin ist besonders bevorzugt.

Allgemein sind alle Polymeren geeignet, die durch eine reversible Oxidation oder Reduktion und/oder durch reversible Protonierung bzw. durch andere Derivatisierungsreaktionen (die man zum Teil als Komplexierungs- bzw. Kompensationsreaktion bezeichnen kann), in konjugierte, positiv oder negativ geladene Polymerketten überführbar sind (deren Ladung durch Gegenionen kompensiert wird), wodurch das Polymer in Zuständen unterschiedlich Leitfähigkeit (die chemisch gewöhnlich unterschiedlich zusammengesetzt sind) existieren kann. Bevorzugt sind solche Polymere, deren Leitfähigkeit mehr als 10^{-2} S/cm erreichen kann. (Einen guten Überblick

über heute bereits synthetisierte Polymere, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung im Prinzip geeignet sind, findet sich in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987)).

Die intrinsisch leitfähigen Polymeren können je nach Anwendungszweck in neutraler, reduzierter oder oxidiert Form bzw. protonierter/deprotonierter Form gewonnen und in den weiteren Verfahren verarbeitet und angewendet werden.

Kolloide Dispersionen, wie sie z. B. in Form sterisch mit PVA oder PVP stabilisierter PPy-Dispersionen beschrieben wurden, eignen sich weniger gut. Diese haften z. T. schlecht auf den Substraten oder — wenn man die Substrate mit den Dispersionen beschichtet und anschließend trocknet — ergeben unregelmäßige Schichtdicken, mangelhafte Leitfähigkeiten und eine mit dem sterischen Stabilisator "verunreinigte" Schicht, was sie für viele Anwendungen nicht geeignet macht.

Für den Erfolg des Verfahrens ist es wichtig, die Verweilzeit und die Temperatur während der Beschichtung zu kontrollieren. Bei Verwendung von Dispersionen in Lösungsmitteln sollte man eine Verweilzeit von 10 bis 60 sec. nicht unterschreiten. Je länger die Verweilzeit gewählt wird, umso dicker und dichter werden die aufgebauten Schichten und umso höher die erzielbaren Leitfähigkeitswerte. Zum kontrollierten Aufbau kann man auch mehrfach beschichten und jeweils schonend trocknen. Bei Verwendung von Dispersionen in Polymeren sind höhere Temperaturen bevorzugt, um die Dispersionen fließfähig zu machen. Bevorzugt bringt man die Polymerblends unter Druck (in Pressen oder zwischen rotierenden Walzen) auf. Alternativ kann man auch die Polymerblends mit Lösungsmitteln fließfähiger machen, wobei man durch die Auswahl des Lösungsmittels Ausflocken vermeiden muß.

Während der Beaufschlagung des Substrates mit der ICP-Dispersion scheidet sich die Schicht des leitfähigen Polymeren ab. Ist die Abscheidung vollendet, entfernt man die Dispersion. Wäßrige oder Lösungsmitteldispersionen läßt man abfließen und entfernt schonend das (die) Lösungsmittel; Polymerblends zieht man mechanisch ab und reinigt ggf. mit einem die ICP nicht dispergierenden Lösungsmittel nach und trocknet schonend.

Anschließend erfolgt der Wärmebehandlungsschritt. Dieser Verfahrensschritt stellt die für die Haftung der abgeschiedenen Schicht auf den Substraten wichtigen Schritt dar. In manchen Fällen kann die zur Trocknung erforderliche Erwärmung bereits die erfindungswesentliche Wärmebehandlung darstellen. In kritischen Fällen empfiehlt es sich aber, die Trocknung äußerst schonend vorzunehmen, um das Gefüge der Schicht und den Verbund mit dem Substrat nicht zu (zer-)stören. In diesen Fällen stellt der Wärmebehandlungsschritt einen getrennten Schritt dar, der bei oberhalb 40°C, bevorzugt oberhalb 80°C, in besonders anspruchsvollen Fällen oberhalb 120°C, aber unterhalb der Zersetzungstemperatur ausgeführt. Die Dauer bestimmt sich nach den Haftungs- bzw. Kratzfestigkeitserfordernissen und liegt bei mehr als 5 Min. Je länger die Wärmebehandlung erfolgt und je höher die angewandten Temperaturen, umso mehr empfiehlt es sich, diesen Schritt unter Inertatmosphäre (N₂, Edelgase oder Vakuum) auszuführen.

Der Erfolg dieses Wärmebehandlungsschrittes zeigt sich darin, daß die aufgetragenen Schichten anschließend mit mechanischen Mitteln oder auch mit den zur Dispersion vorher verwendeten Lösungsmitteln oder Wasser gar nicht oder nur selten schwer vom Substrat abzulösen sind.

Als Substrate, auf die die Schichten aufgetragen werden, kommen überraschenderweise nahezu alle Stoffe, Werkstoffe, Werkstücke, Halbzeuge oder Endprodukte in Frage. Mit dem beschriebenen Verfahren konnten folgende Stoffe erfolgreich beschichtet werden:

- Metalle (Gold, Platin — Elektroden —, Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium)
- Halbleiter (Silizium, Gallium-Arsenid)
- Kunststoffe (PE, PTFE, PA, PC, PET, Epoxyharze, auch leitfähig ausgerüstet, in Form von Platten, Formteilen, Folien, Fasern etc.) (hier ist die Haftfestigkeit auf polaren Stoffen besser als auf unpolaren)
- Naturprodukte (Holz, Baumwolle, Schafwolle)
- Gläser (SiO₂ in Pulver- und in Glasform, ITO, SnO₂)
- Pigmente (TiO₂, Ruß, Cadmiumpigmente, organische Pigmente)
- synthetische und natürliche Füllstoffe, die in der Gummi- und Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden (Kreide, Talkum, Kieselsäuren, Glasfasern, Kohlefasern, anorganische Whisker),

so daß von einer uneingeschränkten Verwendbarkeit der verschiedensten Substrate gesprochen werden kann.

Die fertigen Beschichtungen zeigen sowohl bekannte als auch überraschende Eigenschaften, die für Anwendungen interessant sind:

- die Schichten sind transparent
- Leitfähigkeit einstellbar zwischen ca. 10⁻⁹ und ca. 10¹ S/cm
- gute bis sehr gute Haftfestigkeit
- glatte, regelmäßige Schichtdicke und Oberfläche
- Erhaltung der chemischen (Redox-) Eigenschaften (d. h.: die Schichten können chemisch oder elektrochemisch kompensiert und komplexiert, oxidiert und reduziert werden; dabei ändern sie Farbe, Leitfähigkeit und chemisches Potential)
- im Kontakt mit z. B. Eisen (Stahl) oder Aluminium werden offenbar dünne, dichte Oxidschichten aufgebaut
- Schottky-Barrieren.

Als Anwendungsgebiete sind deshalb, ohne daß dies schon vollständig überblickbar wäre, folgende möglich:

- antistatische und leitfähige Modifizierung von Kunststoff(-Halbzeug- oder Produkt-)Oberflächen, z. B.

zur Verpackung von elektronischen Bauteilen

— antistatische und leitfähige Modifizierung von Oberflächen, z. B. zur Modifizierung von Elektroden (z. B. zur Katalyse oder zur Erniedrigung von Überspannung)

— Korrosionsschutz

— Kondensation

— elektronische Bauelemente

— Solarzellen

— transparente leitfähige Glasbeschichtungen zur spannungsgesteuerten Änderung der Absorptionseigenschaft, die der Sonneneinstrahlung angepaßt werden kann

— funktionelle Keramiken (z. B. Piezo)

— transparente Lautsprecher.

Beispiele

Beispiel 1

In den Reaktor, in dem die intrinsisch leitfähigen Polymere gemäß PCT/EP 88/00 798 polymerisiert werden, werden zu Beginn der Reaktion für 10 Minuten die zu beschichtenden Substrate eingehängt. Z. B. wird dies während einer Polymerisation von Polyanilin mit Benzolsulfonsäure als Gegenion ausgeführt mit einer

— PET-Folie

— PE-Platte

— Platin-Elektrode

— Glasplatte.

Nach der Beschichtung werden die beschichteten Substrate intensiv mit 1 M wäßriger Benzolsulfonsäurelösung, anschließend mit Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Beschichtung ist nicht kratzfest.

Die Substrate werden anschließend in einer evakuierten glove-box auf einer temperierten Heizplatte 30 Min. bei 110°C wärmebehandelt. Danach haften die Schichten äußerst fest.

Die Schichtdicke beträgt etwa 500 nm, ist intensiv grün gefärbt, aber klar und transparent. Die spezifische Leitfähigkeit ist (gemessen an der PET-Folie und an der Glasplatte) ca. 5–10 S/cm. Dünnere und optisch weniger dichte Schichten erhält man, wenn man die Beaufschlagungszeit kürzer wählt. Die Leitfähigkeit beträgt dann etwa 10^{-5} S/cm.

Beispiel 2

Die zu beschichtenden Substrate

— PET-Folie

— Polyesterfasern

— Pt-Elektroden

— Goldelektroden

— Glasplatte

werden in eine gemäß EP-OS 1 68 620 hergestellte Dispersion von Polyanilin in DMSO getaucht. Nach einigen Minuten hat sich eine transparente leicht grüne Schicht abgeschieden. Die Dicke der Schicht ist deutlich geringer als 400 nm.

Die Wärmebehandlung erfolgt wie in Beispiel 1. Im Falle der Fasern erfolgt diese unter Stickstoffatmosphäre (in der glove box) und IR-Bestrahlung. Leitfähigkeit: ca. 10^{-6} S/cm.

Beispiel 3

In analoger Weise werden die Substrate in eine analog hergestellte Dispersion mit kompensiertem Polyanilin getaucht. Nach ca. 30 Minuten hat sich eine transparente leicht blaue äußerst dünne Schicht abgeschieden. Man wäscht mit Methanol, trocknet schonend und taucht in eine 1 M wäßrige p-Toluolsulfonsäurelösung. Nach ca. 15 (im Falle der Fasern) bis 90 Minuten (PET) ist die Farbe ins Grüne umgeschlagen. Es wird wie beschrieben gewaschen und wärmebehandelt.

Die Leitfähigkeit beträgt

— auf der PET-Folie: 10^{-5} bis 10^{-6} S/cm (spezifische Leitfähigkeit)

— auf der Faser: (Oberflächenwiderstand, 2-Punkt-Messung, Elektrodenabstand 1 cm) 10^6 Ohm (spezifische Leitfähigkeit) 10^{-2} S/cm, wenn man als Dicke die gesamte Faserdicke rechnet, ca. 5 S/cm, wenn man eine Schichtdicke von 200 nm annimmt.

Beispiel 4

In zu den Beispielen 1–3 analoger Weise werden beschichtet:

- piezoelektrische Keramik
- Silizium-Halbleiter (Wafer)

Es ergeben sich vergleichbare Resultate in Schichtdicke und Leitfähigkeit. Die Keramik kann als Piezogeber eingesetzt werden. Der beschichtete Halbleiter zeigt Schottky-Charakteristik.

Beispiel 5

Ein gemäß den in PCT/EP 88/00 798 beschriebenen Vorschriften hergestellter Lack bzw. Beschichtungsmasse aus (PVC-Copolymer-Lack; ein in analoger Weise hergestellter Polyurethan-Lack eignet sich ebenso) wird auf eine

- Stahlplatte
- Aluminiumfolie

aufgetragen, getrocknet und wie in Beispiel 1 beschrieben wärmebehandelt. Danach werden die beschichteten Platten mit Toluol gewaschen, wobei der größte Teil der aufgetragenen Lackschicht in Form einer Suspension/Dispersion abgewaschen werden kann. Es verbleibt eine dünne Schicht, die nach FT-IR und Elementaranalyse aus Polyanilin und (einer darunterliegenden?) Oxidschicht besteht.

Eine Kapazitätsmessung liefert weitere Hinweise, daß sich zwischen dem Metall und der PAni-Schicht eine Oxidschicht aufgebaut hat (Kapazität: 200 nF).

Die PAni-Schicht kann auch durch Pyrolyse unter Stickstoff nicht entfernt werden.

Beispiel 6

In zu den Beispielen 1 bis 5 analoger Weise können andere intrinsisch leitfähige Polymere, die gemäß Beispiel 2 der PCT/EP 88/00 798 synthetisiert und gemäß EP-OS 1 68 620 dispergiert werden. Dabei erhält man dünne leitfähige Schichten mit folgenden Farben:

Polymer	Dotierungsmittel	Farbe
Anilin	HX (X = Halogen) z. B. HCl, HBr, RSO ₃ H z. B. 4-Toluol-Sulfonsäure CH ₃ SO ₃ H	grün
Pyrrol	Benzolsulfonsäure C ₁₂ H ₂₆ RSO ₃ H	violett/grau
Thiophen	s. o. FeCl ₃	rot
Dihydroisothianaphthen	O ₂ , FeCl ₃ RSO ₃ H	blau

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten von intrinsisch leitfähigen Polymeren auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu beschichtende Substrat in einer fließfähigen Dispersion des leitfähigen Polymeren kontaktiert, das Polymer stromlos auf dem Substrat abscheidet und das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung unterzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Abscheidung des Polymeren das Dispersionsmittel entfernt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Polymere in kompensierter Form vorliegen und die damit erzeugte Schicht vor und nach der Wärmebehandlung mit Oxidationsmitteln oder Säuren in den leitfähigen Zustand überführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Dispersionen intrinsisch leitfähiger Polymere in wäßrigen Medien, niedermolekularen organischen Lösungsmitteln und Polymeren verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate zur Beschichtung Kunststoffe, Keramiken, Naturstoffe, Gläser, Pigmente, Füllstoffe, Ruße, Fasern, Gewebe, Halbleiter und Metalle verwendet werden, die ggf. vor der Beschichtung gereinigt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Beaufschlagung des Substrates mit der Dispersion gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt wird und dann die Wärmebehandlung vorge-

nommen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung während der Trocknung vorgenommen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 25° C vorgenommen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung unter Inertatmosphäre oder unter reduziertem Druck (Vakuum) vorgenommen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Substrates und der aufgetragenen Schicht durch direkten Kontakt mit einer Wärmequelle oder durch Infrarotstrahlung oder Mikrowelle erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beaufschlagung bei Temperaturen oberhalb 25° C und unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung während der Beaufschlagung vorgenommen wird.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht chemisch oder elektrochemisch in die für die spätere Funktion notwendige komplexierte oder reduzierte oder oxidierte oder leitfähige Form, ggf. reversibel, überführt wird.

14. Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von dünnen Schichten mit einer Schichtdicke von nicht mehr als 10 µ auf diversen Substraten.

15. Verwendung der beschichteten Substrate in der Elektrotechnik, im Korrosionsschutz, zur (transparenten) antistatischen und leitfähigen Ausrüstung (z. B. zur Verpackung von elektronischen Bauelementen oder zur Herstellung nicht-schwarzer, gefärbter antistatischer Synthesefasern), in der Halbleitertechnik, (z. B. zur Herstellung von Solarzellen, Dioden, Transistoren, Feldeffekttransistoren, piezoelektrischen Impulsgebern) als elektrochrome Displays, zur potentialgesteuerten Absorption von Sonnenlicht.